Rev.Acad.Canar.Cienc., IX (Núms. 2,3 y 4), 19-52 (1997)

# REFLEXIONES SOBRE LOS ÓXIDOS DE NITRÓGENO. EL CASO ESPECIAL DEL ÓXIDO NÍTRICO *

**Federico Díaz Rodríguez**
Departamento de Ingeniería Química y Tecnología Farmacéutica, Universidad de La Laguna

El nitrógeno forma con el oxígeno unos seis óxidos bien caracterizados y algunos otros menos conocidos. Los mejor conocidos se presentan en la siguiente Tabla donde también se muestran su nombre y algunas de sus propiedades.

Tabla 1[1]

OXIDOS DE NITRÓGENO

| | | | |
|---|---|---|---|
| $N_2O$ | Oxido nitroso; incoloro | P.F. = -90.8<br>P.E. = -151.8 | Poco reactivo |
| NO | Oxido nitrico; incoloro | P.F. = -163.6<br>P.E. = -151.8 | Moderadamente reactivo |
| $N_2O_3$ | Trióxido de dinitrógeno; azul oscuro | P.F. = -100.6<br>P.E. = 3.5 (d.) | Muy disociado como gas |
| $NO_2$ | Dióxido de nitrógeno; color café | P.F. = -11.2 | Moderadamente reactivo |
| $N_2O_4$ | Tetróxido de dinitrógeno; incoloro | P.E. = 21 2 | Muy disociado en $NO_2$ en estado gaseoso. En estado líquido sólo parcialmente. |
| $N_2O_5$ | Pentóxido de dinitrógeno; incoloro | P.F. = 30<br>P.E. = 47 (d.) | Sólido iónico. Inestable en estado gaseoso. |

NOTA.- Las temperaturas están dadas en grados centígrados

* Este artículo de revisión corresponde a la conferencia pronunciada en la sesión de la Academia Canaria de Ciencias el 20 de noviembre de 1997.

El óxido nitroso, $N_2O$ es un gas relativamente estable que existe en la atmósfera a muy baja concentración, aún en ausencia de la actividad humana, dado que se forma en procesos naturales que se producen en el suelo. No se considera generalmente un contaminante atmosférico. En la troposfera no tiene actividad apreciable, siendo su reactividad más acusada en la estratosfera.

Se puede obtener por descomposición del $NH_4NO_3$ a temperaturas superiores a los 250°C[2]:

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$$

reacción que puede llegar a ser explosiva.

También se puede obtener por otros procedimientos como la reducción de nitritos y nitratos en determinadas condiciones.

Cuando se respira durante un cierto tiempo produce un estado de excitación especial (gas hilarante), que también tiene propiedades anestésicas usándose, en ocasiones, en medicina, donde se mezcla, en determinadas proporciones con oxígeno; dicha mezcla se suele denominar aire dulce.

Los pacientes lo inhalan a través de una máscara de goma. En relación con esto, podemos comentar que el escritor Mario Puzo aprovecha este uso del $N_2O$ en su novela "*El último DON*", para describir la placentera situación de un paciente anestesiado por este procedimiento y, dada la situación personal, concibe la idea de utilizar el gas para suicidarse.

Se ha publicado recientemente en la prensa que, en algunas discotecas de grandes ciudades, se pueden adquirir unos pequeños globos que contienen la mezcla de óxido nitroso y oxígeno que hemos

comentado. El fin perseguido en estos sitios debe ser facilitar la risa y sorprende que, hasta la risa, pase de ser espontánea a ser programada.

También se ha utilizado el $N_2O$ como comburente en algunos casos puesto que es capaz de descomponerse a temperaturas elevadas, liberando sus elementos constitutivos, nitrógeno y oxígeno, con la particularidad de contener una proporción de oxígeno superior a la del aire.

El óxido nítrico (NO) fué preparado por primera vez por van Helmont (médico belga del siglo XVI), pero fue Pristley en el siglo XVIII quien lo estudió más a fondo, siendo este investigador muy hábil en la preparación, recogida y manejo de gases[2]. Se trata de una molécula que contiene un electrón desapareado, presentando, en consecuencia, propiedades paramagnéticas.

Los efectos venenosos de este gas incoloro se pusieron de manifiesto cuando casi le cuesta la vida a Humphry Davy (1800) al tratar de ver como se comportaba al respirarlo.

En el laboratorio se obtiene por reducción del ácido nítrico, así como de nitratos y nitritos. Así,

$$3\,Cu + 8\,NO_3H \rightarrow 3\,Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2\,\underline{NO}$$

Existen otros muchos procedimientos de obtención, pero, con fines industriales, se obtiene por oxidación catalítica del $NH_3$ [3]:

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4\underline{NO} + 6H_2O$$

La síntesis por combinación directa de ambos elementos sólo se puede lograr a temperaturas muy altas (3000°C o más); aunque la reacción se ha investigado en profundidad, especialmente, en el ámbito de la combustión, no ha llegado a consolidarse como síntesis industrial aceptable.

Con halógenos ($F_2$, $Cl_2$, $Br_2$) forma los denominados haluros de nitrosilo y con muchos metales presenta una especial afinidad, formando nitrosilos metálicos.

El NO reacciona con el oxígeno:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

formándose el dióxido de nitrógeno, que es un gas de color pardo, como indica la Tabla anterior.

La mezcla NO y $NO_2$ que aparece en la combustión, generalmente en pequeñas cantidades, se le considera un agente contaminante atmosférico que, aparte de la posible toxicidad directa, también tiene importancia en la formación de la lluvia ácida. La mencionada mezcla se representa de manera abreviada por la fórmula: $NO_x$.

Desde el punto de vista termodinámico, el NO es inestable en las condiciones ordinarias de 25°C y 1 atm, tendiendo a descomponerse

$$3\ NO \rightarrow N_2O + NO_2$$

descomposición muy favorecida al elevarse la presión, lo que era de esperar dado que se produce una reducción de volumen.

Sin embargo, en las condiciones ordinarias de temperatura y presión puede mantenerse indefinidamente el NO sin que se aprecie transformación (estado metastable) y ello se debe a que la energía de activación de la reacción de descomposición es muy alta y, en consecuencia, la velocidad muy baja[4].

El NO es producido en el cuerpo humano, asignándosele el papel de mensajero, que interviene en numerosas funciones como, por ejemplo, en la relajación de las arterias. Luego entraremos con más detalle en la fisiología del NO.

El trióxido de nitrógeno ($N_2O_3$), más correctamente el trióxido de dinitrógeno, viene a ser formalmente el anhídrido del ácido nitroso.

La mejor manera de obtenerlo es en estado líquido, de color azul intenso, o sólido, azul pálido, a partir de NO y $N_2O_4$ (tetróxido de nitrógeno)[1] .

La disociación:

$$N_2O_3 = NO + NO_2$$

es apreciable por encima de -30°C.

El dióxido de nitrógeno ($NO_2$) y el tetróxido de nitrógeno ($N_2O_4$, dímero del anterior) están en equilibrio, tanto en disolución como en fase gaseosa.

$$2\,NO_2 \leftrightarrow N_2O_4$$

| $2\,NO_2$ | $N_2O_4$ |
|---|---|
| Color café | Incoloro |
| paramagnético | diamagnético |

En estado sólido, el óxido que prácticamente lo constituye es el $N_2O_4$, pero en estado líquido ya se aprecia disociación.

Al pasar al estado gaseoso se oscurece muy apreciablemente, debido a la presencia del $NO_2$; a 100°C la proporción de ambos es: $NO_2$, 90% y $N_2O_4$, 10%.

El $N_2O_4$ se ha estudiado intensamente como disolvente no acuoso y se conocen tres isómeros espaciales del mismo; se trata de un compuesto muy venenoso y un oxidante enérgico[4].

El $NO_2$ reacciona con el agua para formar los dos ácidos: $HNO_3$ y $HNO_2$

$$2NO_2 + H_2O \leftrightarrow HNO_3 + HNO_2$$

En presencia de oxígeno sólo se forma $NO_3H$.

El pentóxido de nitrógeno ($N_2O_5$) o, mejor, pentóxido de dinitrógeno, se puede obtener por deshidratación del ácido nítrico fumante con $P_2O_5$:

$$2HNO_3 + P_2O_5 \rightarrow 2HPO_3 + N_2O_5$$

Es un sólido cristalino inestable y puede explotar.

Al disolverse en agua se forma el ácido nítrico.

Después de esta breve introducción al estudio químico de los óxidos de nitrógeno y de haber hecho alusión a algunas propiedades especialmente importantes de algunos de ellos, vamos a tratar de centrar nuestro estudio en dos campos: en primer lugar vamos a tratar de estudiar el papel de estos óxidos en la atmósfera que nos rodea y luego comentar el papel asignado en estos últimos tiempos al caso particular del óxido nítrico en nuestro organismo.

El papel jugado por la Química en la Sociedad en que vivimos ha sido fundamental, empezando por la profundización en el conocimiento de nosotros mismos y del resto de los seres vivos, conocimiento que ha llevado a la calificación por algunos de que somos "máquinas químicas", o, más concretamente, "máquinas bioquímicas": En principio, todo se inicia con la fotosíntesis, proceso que se considera la reacción más importante del mundo viviente y que muestra la dependencia hacia los vegetales del resto de seres vivos. A su vez, las moléculas que existen en un organismo interactúan entre sí, siguiendo unos determinados programas, para mantener la vida; en estos mecanismos juega un papel decisivo la dotación enzimática.

Volviendo a la relación Química-Sociedad antes indicada, vale la pena comentar brevemente lo que han representado productos como los plásticos, las aleaciones, los fertilizantes, los plaguicidas, las medicinas, los semiconductores, etc, etc., muchos de los cuales no se conocían hace 50 años. Bien es verdad que se han creado problemas, en muchos casos, por su uso abusivo o descontrolado, pero desde el momento en que han saltado las señalas de alarma, el quehacer Científico y Tecnológico se ha dispuesto a aportar soluciones. El desarrollo

sostenible es el marco que han establecido los foros internacionales para solucionar los problemas, sin renunciar al soporte que dan los materiales mencionados, juntamente con otros muchos.

Se ha dicho que la capa de aire que nos rodea, la atmósfera, ha mantenido su composición en los últimos 50 millones de años, pero que las actividades humanas, especialmente después del desarrollo industrial han supuesto una cierta alteración. La atmósfera está constituida por una mezcla de varios gases que ocupa un espesor inferior a los 100 km. La porción más cerca de la superficie terrestre es la troposfera (hasta unos 10 km). Los principales componentes de la troposfera se dan en la Tabla 2:

**Tabla 2**[5]

| Componente | % (en vol.) |
|---|---|
| Nitrógeno | 78,08 |
| Oxígeno | 20,95 |
| Argón | 0,934 |
| $CO_2$ | 0,0314 |
| Neón | 0,00182 |
| Helio | 0,000524 |
| Criptón | 0,000114 |

Entre el $N_2$, el $O_2$ y el Ar constituyen el 99,96% del aire. Los componentes minoritarios se presentan en la Tabla 3:

| Tabla 3[5] | |
|---|---|
| **Componente** | **ppm (en vol.)** |
| Oxido nitroso, $N_2O$ | 0,25 |
| Hidrógeno, $H_2$ | 0,5 |
| Metano, $CH_4$ | 1,5 |
| Dióxido de nitrogeno, $NO_2$ | 0,001 |
| Amoniaco, $NH_3$ | 0,01 |
| Ozono, $O_3$ | 0,02 |
| Dióxido de azufre, $SO_2$ | 0,0002 |
| Monóxido de carbono, CO | 0,1 |

Se considera que la presencia de estos componentes minoritarios se debe a procesos biológicos naturales y a la actividad volcánica.

Además el aire contiene también vapor de agua cuyo contenido es muy variable, con un mínimo en zonas desérticas y un máximo en zonas tropicales. El estudio de la interacción aire-vapor de agua tiene extraordinaria importancia, no sólo para alcanzar adecuados niveles de "confort" y bienestar, sino porque su conocimiento es fundamental en operaciones como: enfriamiento del agua, acondicionamiento del aire y secado. El contenido de vapor de agua se suele expresar en forma de humedad absoluta y de humedad relativa.

Las exigencias en cuanto a pureza están justificadas, puesto que el aire es una primerísima necesidad para la mayor parte de los seres vivos: en nuestro caso, respiramos unos 20 $m^3$ por día, que vienen a ser unos 24 kg, lo que, a su vez, representa unas 10 veces los alimentos sólidos y líquidos ingeridos en el mismo período de tiempo[6].

La sociedad actual, y más concretamente el mundo industrializado, genera productos que se envían a la atmósfera y que proceden principalmente: del automóvil, de la industria y de los procesos de combustión (Centrales Térmicas y calefacción doméstica). Estos componentes crean o pueden crear problemas, especialmente cuando se acumulan en ciertas zonas. Cualquier modificación de la composición media del aire que ya hemos comentado y que puede tener origen natural (vientos, nieblas, descargas eléctricas, vida animal, etc) u origen artificial (provocada por la actividad humana: transportes, industria, procesos de combustión, etc) recibe el nombre de contaminación. La contaminación atmosférica es, en ocasiones, un problema transfronterizo, dado que la puede sufrir un país que no la produce.

Los contaminantes se suelen dividir atendiendo a su origen en:

-Contaminantes primarios: liberados desde la Tierra.

-Contaminantes secundarios: formados en la atmósfera por reacciones entre ellos.

La E.P.A. ("Environmental Protection Agency") clasifica los contaminantes primarios en cinco clases principales:

| Tabla 4[5] |
|---|
| **CONTAMINANTES PRIMARIOS** |
| Monóxido de Carbono, CO |
| Oxidos de azufre, $SO_x$ ($SO_2$ y $SO_3$) |
| Macropartículas, (sólidas y líquidas) |
| Oxidos de nitrogeno, $NO_x$ (NO y $NO_2$) |
| Hidrocarburos, HC |

Se podría ahora comparar las cantidades que se producen anualmente de estos contaminantes de origen natural y de la actividad humana. Para el caso de los $NO_x$ se ha hecho la estimación:

$1{,}4.10^9$ Tm/año - Origen Natural

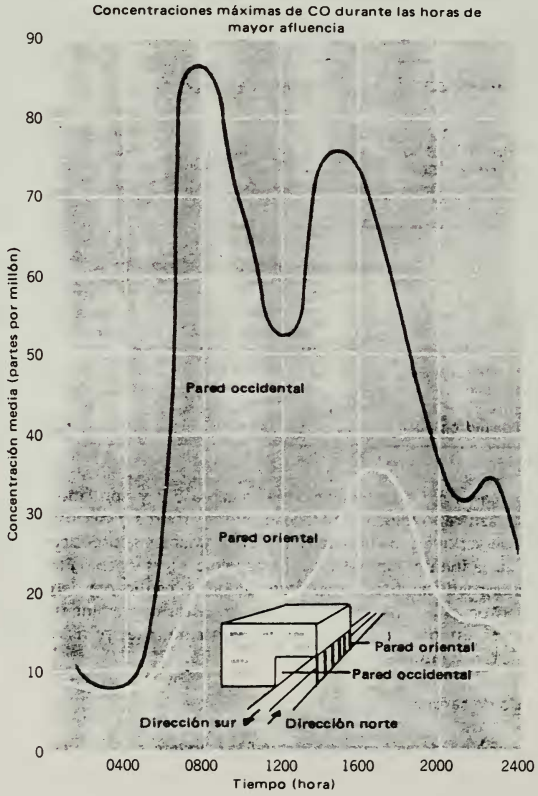
$1{,}5.10^7$ Tm/año - Origen Artificial

Aunque nuestro objetivo son los óxidos de nitrógeno, vamos a dedicar un breve comentario a los otros contaminantes primarios. Así, el CO procede de la combustión incompleta del carbono y/o de sus compuestos:

$$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$$

Su concentración se incrementa notoriamente en zonas de gran tráfico urbano, dado que se forma en motores de combustión interna; también lo contiene el humo del tabaco.

En la Fig. 1 se presenta gráficamente las variaciones de concentración de CO durante el día en una calle de N. York[5].



La acción venenosa del CO está basada en que se combina con la hemoglobina de la sangre (Hb), formando carboxihemoglobina (HbCO) y ello impide el transporte del oxígeno a los tejidos que se hace por medio de la oxihemoglobina ($HbO_2$). Existen unos máximos de concentración y de tiempo de exposición normalizados por la EPA. Son especialmente vulnerables los pacientes con cardiopatías.

Resulta curioso que algunos agentes de tráfico de la ciudad de Tokio deben respirar con cierta periodicidad oxígeno puro, para eliminar el CO acumulado en su sangre.

El dióxido de azufre, $SO_2$, es también un contaminante primario originado principalmente al arder el carbón y ciertos derivados del petróleo:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

Además, en algunos procesos también se produce el $SO_3$, que también se puede formar en la propia atmósfera (contaminante secundario) por reacción del $SO_2$ con el oxígeno, dicha reacción puede estar catalizada por algunos componentes de las partículas contenidas en el aire:

$$SO_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow SO_3$$

Ambos se suelen designar de forma conjunta como $SO_x$, analogamente a cómo se hace con los óxidos de nitrógeno.

Aparte del efecto negativo directo de estos óxidos sobre la salud y sobre numerosas especies vegetales, la presencia de vapor de agua en el aire favorece la reacción:

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

formándose ácido <u>sulfúrico</u>, <u>peligrosísimo contaminante secundario</u>, uno de los principales responsables de la "lluvia ácida", que no sólo ataca a los seres vivos sino que históricos edificios, a veces verdaderos tesoros

existentes en ciudades como Atenas o Venecia, hechos con mármol y otros materiales resultan seriamente dañados (para el caso del mármol una reacción típica podría ser: $\mathbf{H_2SO_4 + CaCO_3 \rightarrow CaSO_4 + CO_2 + H_2O}$).

Asimismo resulta curioso el fenómeno observado en las campanas[7] de algunas iglesias de Holanda en las que el tono que han mantenido 300 o 400 años lo han perdido. En otras palabras: "se han desafinado" debido a la disminución del grosor de sus paredes, como consecuencia del ataque al bronce por las lluvias ácidas. Se podrían poner otros ejemplos, derivados de estas lluvias, como la alteración de la vida en lagos y ríos por descenso del pH, muerte de grandes masas forestales, efectos tóxicos sobre la vida humana, etc.

El problema de la lluvia ácida es particularmente importante en Europa, estimándose que a la misma contribuye aproximadamente en proporción de 2/3 los $SO_x$ y en 1/3 los $NO_x$.

Otro grupo de contaminantes primarios son los hidrocarburos, HC. Los primeros términos de la serie, de acuerdo a como se clasifican en Química Orgánica, son gases y, a partir del pentano, pasan a líquidos que presentan una elevada volatilidad, que naturalmente va disminuyendo al elevarse su peso molecular. Estos productos se emiten por evaporación (obsérvese lo que ocurre en una Estación de Servicios cuando se está repostando gasolina) o como inquemados en la combustión de gasolina, gasóleo, carbón, etc.

Las macropartículas, que pueden ser sólidas o líquidas como se indica en la Tabla anterior, constituyen otro grupo de contaminantes primarios del aire, son nocivas para la salud por su naturaleza (pueden contener metales como Al, Ca, Mg, Pb..., etc) y también por su tamaño dado que las más pequeñas acceden con más facilidad a los alveolos pulmonares y, de aquí, su relación con enfermedades respiratorias.

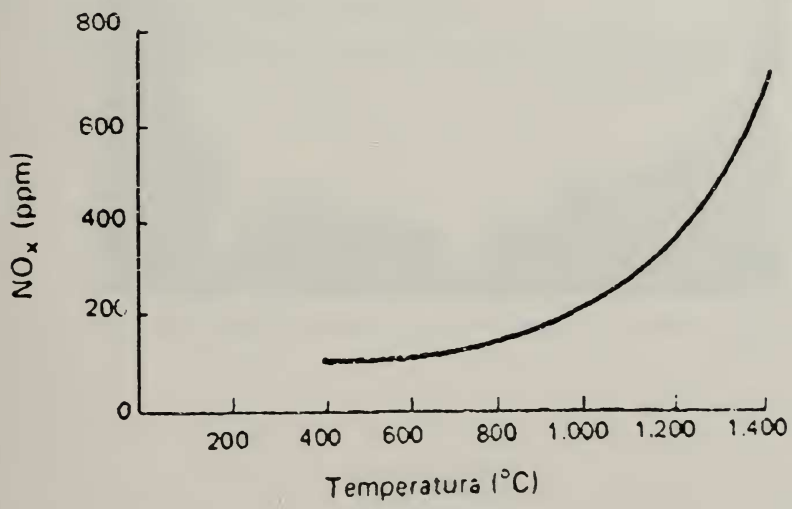
De los contaminantes primarios presentados en la Tabla 4 hemos ido dejando para el final a los óxidos de nitrógeno, a los que dedicaremos ahora más atención, de acuerdo con el objeto de esta charla. Ya hemos mencionado al principio las propiedades de estos óxidos y que, en el campo de la contaminación atmosférica, se designa a la mezcla de NO y $NO_2$ como $NO_x$. Decíamos que el óxido nítrico se forma por reacción directa de sus elementos constituyentes a las altas temperaturas de la combustión:

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2\,NO$$

reacción tanto más favorecida cuanto más alta sea la temperatura. También se sabe que el dióxido se obtiene por reacción del óxido nítrico con el oxígeno:

$$NO + \tfrac{1}{2}\,O_2 \rightarrow NO_2$$

En la gráfica siguiente se ve claramente como aumenta la proporción de los $NO_x$ a medida que aumenta la temperatura[8]:



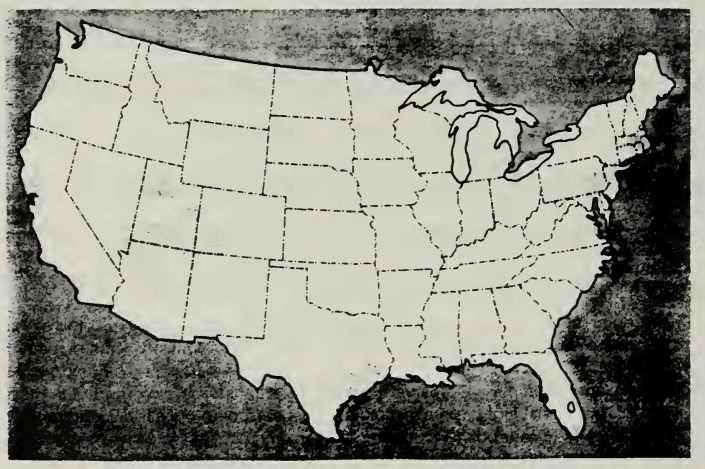
La siguiente Tabla considera los efectos del dióxido de nitrógeno en la especie humana.

**Tabla 5**[5]

| Efectos del $NO_2$ en los seres humanos | Concentración (ppm) |
|---|---|
| Concentración mínima para percibir su olor | 1-3 |
| Irritación de la nariz, garganta y ojos | 13 |
| Congestión y enfermedades pulmonares | 25 |
| Muerte, incluso por exposición breve | 100-1000 |

La normativa de la EPA condiciona un nivel anual promedio respecto a los $NO_x$ de 100 $\mu g/m^3$ o de 0,005 ppm.

En la Fig. 2 se presentan zonas de los Estados Unidos con niveles constantemente elevados de óxido nítrico[5].



Regiones de Estados Unidos con niveles periódicamente elevados de monóxido de nitrógeno.

Figura 2

Una idea de la importancia de la contaminación atmosférica en un país industrializado la tenemos en los Estados Unidos (donde, casi siempre, se dispone de más datos), país en el que se estima que se emiten a la atmósfera anualmente más de 200 millones de Tm de contaminantes, lo que supone, un valor aproximado de 1 Tm/(habitante)(año), si se tiene en cuenta su población.

Las fuentes principales de estas emisiones son: el Transporte, las Centrales Eléctricas, la Industria y la Incineración de residuos. La contribución de los óxidos de nitrógeno viene a representar un 10% en peso del total.

El contaminante entra en la atmósfera donde tiene un tiempo medio de residencia determinado, dependiendo de muchos factores: Condiciones climatológicas, reacciones químicas con otros componentes atmosféricos (lo que puede determinar la aparición de contaminantes secundarios), uso biológico, o bien puede llegar a un "sumidero", que lo elimina (en la mayor parte de los casos la tierra o el mar). El problema más importante se plantea cuando, por determinadas circunstancias, una masa de aire permanece estancada o embolsada, lo que origina una elevada acumulación de contaminantes.

La siguiente Tabla presenta las fuentes principales de óxidos de nitrógeno:

| Tabla 6[5] | | |
|---|---|---|
| **Fuentes de óxido de nitrógeno** | | |
| Fuente | Porcentaje del total anual emisiones del $NO_x$ | |
| Transporte | 39.3 | |
| Vehículos motorizados (gasolina) | | 32.0 |
| Vehículos motorizados (diesel) | | 2.9 |
| Ferrocarriles | | 1.9 |
| Uso de combustibles de motor para fines distintos usos del transporte | | 1.5 |
| Vehículos marinos | | 1.0 |
| Combustión de carburantes (fuentes estacionarias - plantas de energía, calefacción de espacios industriales, etc.) | 48.5 | |
| Gas natural | | 23.3 |
| Carbón | | 19.4 |
| Aceite combustible | | 4.8 |
| Madera | | 1.0 |
| Procesos industriales (plantas de ácido nítrico, etc). | 1.0 | |
| Eliminación de desechos sólidos | 2.9 | |
| Diversos | 8.3 | |
| Incendios forestales | | 5.8 |
| Quema agrícola | | 1.5 |
| Combustión de desechos de carbón | | 1.0 |
| Total | 100.0 | |

Basada en los datos del Departamento de Salud, Educación y Bienestar de Estados Unidos.

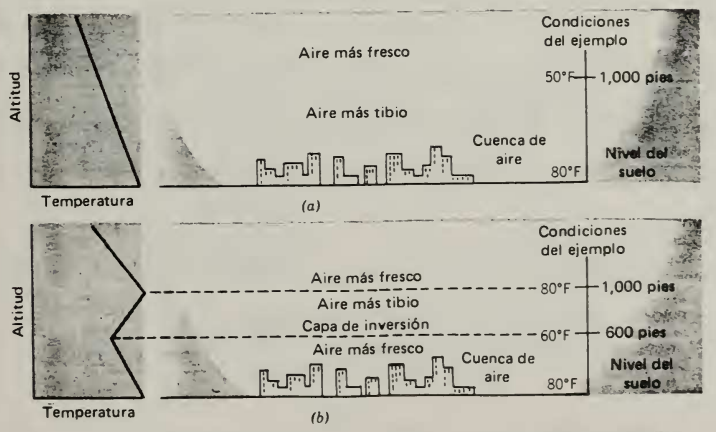
Aparte de la existencia de ciertos procesos naturales en los que se forma y se libera a la atmósfera el NO, debido a la actividad de ciertos microorganismos, se puede observar en la Tabla 6 que la contribución más importante a la formación de los $NO_x$ la presentan <u>las Centrales de Energía</u> (que son también las causantes más importantes de la aparición

de los $SO_x$) seguida muy de cerca por el transporte, que, por otra parte, es el principal responsable de la contaminación por CO e HC.

Las altas temperaturas alcanzadas al arder los combustibles fósiles en las Centrales y también en los motores de combustión interna, explican las altas cantidades de $NO_x$ producidas.

Veremos que los $NO_x$ participan activamente en la formación de contaminantes secundarios. Muchas de estas reacciones terminan en $HNO_3$ y $NO_3^-$ que, a su vez acabarán depositándose en la tierra y en el mar, que vienen a ser el "sumidero" de los $NO_x$.

La forma más corriente de dispersión natural de los contaminantes se basa en que el aire que está más próximo a la superficie terrestre se calienta más y, por diferencia de densidad, tiende a elevarse, ocupando su sitio aire más frío procedente de zonas más altas. Esto conduce a una transferencia, por convección natural, de calor y materia, que favorece la dispersión. La disminución de la temperatura con la altura es el comportamiento general como se presenta en la siguiente Figura[5]:




Condiciones normales y de inversión en una acumulación o bolsa de aire.

Figura 3

En ocasiones puede ocurrir que una masa de aire más fresco venga a ocupar una zona de poca altura, dejando la zona superior más caliente, lo que se denomina una inversión de temperatura, como se puede ver también en la Fig. 3; aquí, en esta capa, ocurre que la temperatura aumenta con la altura hasta llegar al final de la misma. Aparece una masa de aire estancada que impide la dispersión.

Estas inversiones pueden cambiar en poco tiempo, pero también se pueden mantener varios días. Si ocurre en días soleados y sin nubes se favorecen reacciones entre los componentes de esta capa, pudiendo intervenir la radiación solar (reacciones fotoquímicas) que pueden conducir a la aparición del "smog fotoquímico", hecho que se ha presentado en varios sitios, especialmente en California. La capa de inversión se puede asimilar a un enorme reactor químico donde se produce un complejo conjunto de reacciones.

Consideremos algún ejemplo significativo: el $NO_2$ en presencia de los rayos U.V. de la luz solar pueden formar parte de un ciclo fotoquimico como el que se presenta en la Figura 4[5].

Aparece NO y O: la reacción de este último con el oxígeno atmosférico produce $O_3$ que es un contaminante secundario. Se cierra el ciclo por reacción del $O_3$ con el NO regenerando el $NO_2$ de partida y el $O_2$. En el ciclo no hay producción neta de ozono que se presenta en el "smog fotoquímico".

El aumento de la cantidad de $O_3$ aparece con la presencia de hidrocarburos, siendo muy peligroso el conjunto:

**$NO_X$ - HC - luz solar**

como puede observarse en la Figura 5[5].

Se observa un nuevo ciclo, superpuesto al anterior, donde los HC presentes se combinan con el NO inicialmente formado con lo que se

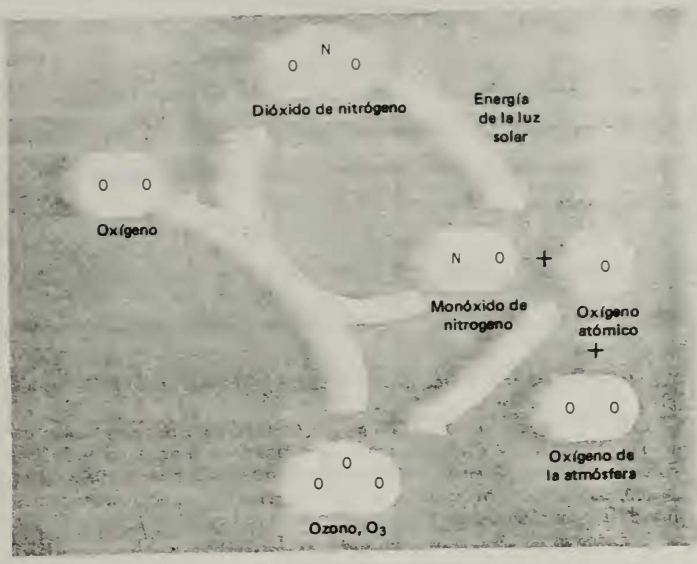



Figura 4

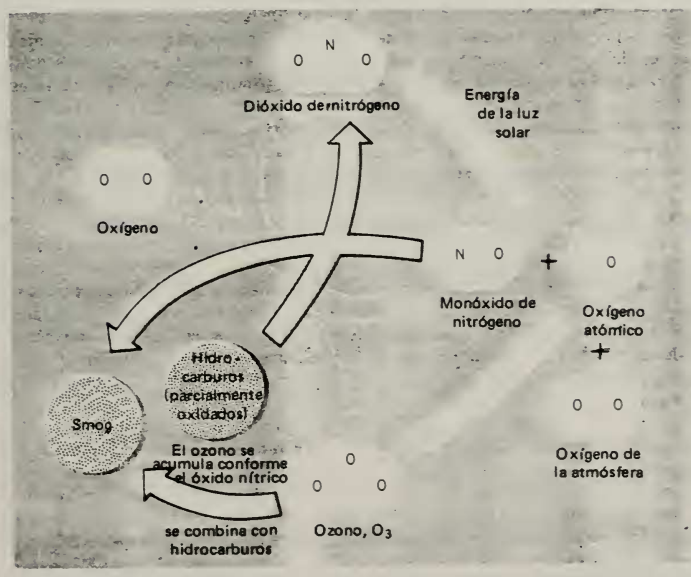



Figura 5

elimina parte del NO del ciclo $NO_2$-$O_3$, lo que lleva a una acumulación del $O_3$, que contribuye a la formación del "smog".

Como se indica en la Figura 5, la aparición de hidrocarburos en el ciclo $NO_2$-$O_3$ condiciona la formación de hidrocarburos parcialmente oxidados, que vienen a ser un grupo de contaminantes secundarios constituyentes del "smog" que venimos considerando; para dicho "smog" se han descrito más de 50 componentes, pero el estado de conocimiento de esta Química atmosférica no es aún muy completo.

En principio, los HC reaccionan con oxígeno atómico, con $O_3$ y oxígeno molecular formando radicales, que, a su vez, reaccionan con los HC, con los HC parcialmente oxidados y con el NO, presentándose un esquema muy complejo que incluye: óxidos de nitrógeno, CO, HC, $O_3$ y gran variedad de compuestos orgánicos.

También se debe considerar la existencia de macropartículas en el "smog fotoquímico" a cuya presencia se debe el aspecto de niebla.

Lo dicho se puede resumir en la siguiente lista donde se consideran los factores y componentes más importantes para la aparición del "smog fotoquímico":

- Inversión de temperatura
- luz del sol
- $NO_x$
- HC
- CO
- Macropartículas
- Vapor de agua
- $O_2$

La interacción entre ellos conduce a nuevos productos, el conjunto de los cuales constituye el "smog". Se suele tomar como referencia para determinar la mayor o menor peligrosidad la concentración de ozono (que puede llegar a ser mortal > 15 ppm) y los PAN (nitratos de peroxiacetilo) que producen irritación en los ojos.

El "smog" comentado es el típico de los Angeles y Tokio (smog fotoquímico); también existe otro tipo de smog, tipo Londres, para el que el componente principal es el contenido en $SO_2$ del aire.

A lo largo de esta charla hemos venido plasmando ideas muy generales sobre la contaminación atmosférica, particularizando especialmente el caso de los óxidos de nitrógeno, hemos considerado también las principales fuentes de emisión y, para terminar esta parte, deberíamos entrar en los posibles remedios para esta situación, es decir, el control de la contaminación. Nos vamos a limitar a considerar brevemente el caso de los motores de combustión interna, motores que se instalan principalmente en vehículos de transporte y en las grandes unidades estacionarias para producir energía eléctrica, dada la gran incidencia que tienen en la contaminación ambiental: como ejemplo significativo está el hecho de que en muchas grandes ciudades, el tráfico puede llegar a incidir en un 40% a la contaminación.

Por otra parte, los motores de combustión interna también aportan otros tipos de contaminación como es la acústica y la que se deriva del cambio de aceites lubricantes y de las baterías (estos casos tienen actualmente vías de reciclado).

Los principales contaminantes procedentes de estos motores son los siguientes:

• **HC**: inquemados o parcialmente quemados: su presencia disminuye cuando se usan mezclas pobres.

• **CO**: su concentración aumenta con mezclas ricas: curiosamente también lo hace con mezclas muy pobres, por fallos en el encendido o apagado de la llama.

• **$NO_x$**: principalmente el NO y una proporción más pequeña de $NO_2$. En general, el principal origen es térmico, es decir, proceden de la reacción entre el $N_2$ y el $O_2$ del aire, aumentando su cantidad con la temperatura.

• **Macropartículas**: son de particular importancia en los motores diesel, que emiten con facilidad humos que contienen proporciones elevadas de partículas de carbón.

Desde el punto de vista cualitativo, todos los motores emiten prácticamente los mismos contaminantes, ya sean motores de encendido provocado (motores de gasolina o motores Otto) o motores diesel (ignición por compresión). Sin embargo, hay diferencias cuantitativas, así, los motores diesel emiten, por término medio, la mitad de los $NO_x$ que los de gasolina.

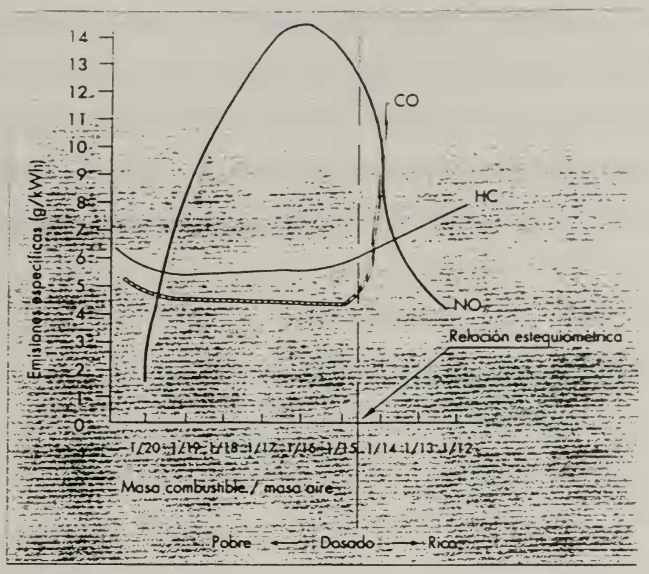



Figura 6

. La Figura 6[9] presenta las emisiones de 3 contaminantes (HC, CO y NO) para el caso de un motor de gasolina en función de la riqueza de la mezcla que lo alimenta, también llamada

**dosado = masa de combustible / masa de aire**

Se puede observar que se reduce la emisión de los 3 contaminantes considerados si se utilizan mezclas muy pobres (≈ 1/19,5), pero alcanzar estas condiciones supone dificultades técnicas y rendimientos bajos. Si se aumenta la riqueza aumenta también la emisión de NO, lo que no ocurre con el CO ni los HC que prácticamente se mantienen; y no es recomendable pasarse mucho de la relación estequiométrica dado que, si bien disminuye el NO, aumentan las emisiones de HC y CO, especialmente este último.

Otra forma es actuar sobre los gases de escape, es decir, después de la formación y antes de su emisión. Se trata de oxidar los HC y CO y de reducir los $NO_x$, planteamiento que ha llevado al catalizador de 3 vías, actuando los primeros como reductores y los óxidos de nitrógeno como oxidantes, lo que podemos representar de una forma muy simplificada de la siguiente manera:

$$\{NO_x + O_2\} + \{HC + CO\} \rightarrow N_2 + H_2O + CO_2$$

OXIDANTES REDUCTORES PRODUCTOS

El sistema es complejo y necesita un control estricto de la mezcla, casi estequiométrica y, además, la gasolina no puede contener aditivos que contengan Pb que envenenaría el catalizador.

Se trata de un tema de investigación actual muy intenso dadas las exigencias legales presentes y, especialmente futuras.

Para el caso del motor diesel no se han desarrollado procesos de reducción catalítica de los $NO_x$ y, en consecuencia, hay que actuar evitando su formación, lo que lleva a disminuir la temperatura máxima de combustión. El objetivo consiste en adaptarse a una legislación cada vez más estricta sin perder de vista la economía.

Nos quedaría pendiente de considerar cuestiones tan importantes como el efecto invernadero y la disminución de la capa de ozono

estratosférica. Son cuestiones de intensa investigación actual, que plantean también importantes controversias y, en consecuencia hay mucho que trabajar todavía. Como uno de los gases a los que se asigna un papel en el efecto invernadero es el $N_2O$, terminamos este apartado con la presentación de la siguiente Tabla:

**Tabla 7**[10]

**Niveles atmosféricos y contribución al efecto invernadero de los distintos gases invernadero**

| Gas | Concentración (ppm) | % de aumento por año | Contribución por molécula | Participación efecto invernadero (%) |
|---|---|---|---|---|
| $CO_2$ | 365 | 0,4 | 1 | 50 |
| $CH_4$ | 1,73 | 0,8 | 21 | 15 |
| $N_2O$ | 0,32 | 0,3 | 236 | 5 |
| $CFC_s$ | $7{,}6 \times 10^{-5}$ | 6 | 18.000 | 22 |
| $O_3$ | 0,03 | 0,5 | 3 | 8 |

Se trata de 5 gases (considerando los $CFC_s$ en un sólo grupo) donde se presenta la concentración de cada uno de ellos, siendo el $CO_2$ el más significativo bajo este ángulo y el % de aumento por año, donde ocupan el primer lugar los $CFC_s$. Desde el punto de vista de la capacidad de absorción de radiación I.R. terrestre se asigna arbitrariamente un valor 1 para la molécula de $CO_2$ y se comparan las demás. Asimismo se presenta el % de participación en el efecto, correspondiendo al $N_2O$ la más baja.

Un caso curioso es el de los $CFC_s$ que, a pesar de estar en concentraciones muy bajas, su poder absorbente de radiación es tan alto que contribuyen acusadamente (22%) al efecto invernadero.

Vamos a considerar el caso especial del óxido nítrico y el papel que se le asigna modernamente en un sinfín de funciones en el organismo de los mamíferos.

Desde 1987, año en que se publicaron los primeros trabajos en este campo, principalmente por parte del Prof. Salvador Moncada y col., se han publicado más de 10000 trabajos sobre el papel fisiológico del NO en los organismos vivos y en estos últimos años se está publicando a razón de unos 3000 trabajos por año[11].

El NO fué declarado "molécula del año 1992" y a partir de 1997 se ha comenzado a publicar, en los Estados Unidos, una revista que se titula: "*Nitric Oxide. Biology and Chemistry*". Asimismo, se han publicado algunos libros sobre el óxido nítrico. Todo lo cual demuestra el enorme interés despertado en la comunidad científica.

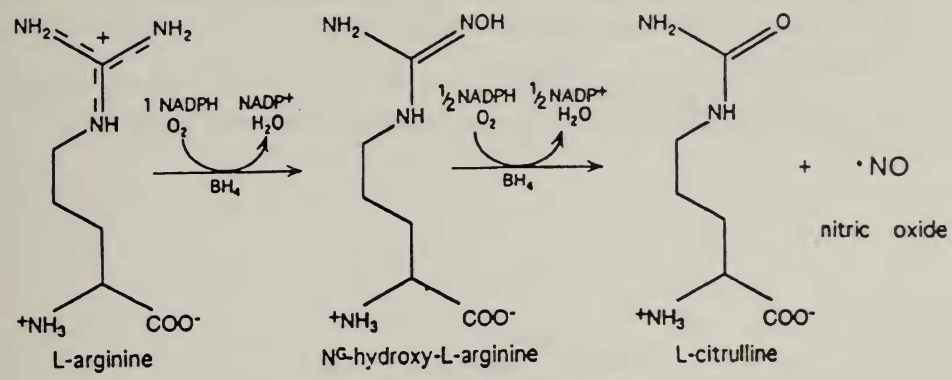
Se le han atribuido funciones de control de la circulación de la sangre y de regulación de las actividades de órganos tan dispares como el cerebro, los pulmones, el hígado, los riñones, el estómago y los genitales. Asimismo, se le atribuyen funciones de control sobre el sistema inmune y de procesos relacionados con el aprendizaje, la memoria, la depresión, etc. Es un producto que ha entrado ya en la práctica clínica.

Varios años antes del comienzo de esta etapa, se sabía que el endotelio de una arteria o vena tenía la capacidad de relajar el músculo liso. El agente responsable era desconocido y se definió como "factor de relajación dependiente del endotelio" utilizándose en la bibliografía las siglas EDRF (correspondientes a su denominación en inglés). Fue Salvador Moncada el que diseñó los experimentos que llevaron a la conclusión que el NO era el factor desconocido con capacidad para relajar los vasos. En una de sus pruebas de laboratorio usó una versión en pequeña escala, pero muy sensible, de uno de los dispositivos utilizados para medir el NO en los gases de escape de los automóviles: al poner en contacto con células del endotelio observó que el NO era el agente relajante buscado, agente que se producía en el organismo. Hasta ese momento, el NO era sólo un contaminante atmosférico, también un paso intermedio en la obtención del $HNO_3$ a partir de $NH_3$, y alguna cosa más. Estos resultados produjeron cierta sorpresa y para ser mejor refrendados era necesario estudiar su origen, es decir, conocer cuál era la reacción de síntesis del NO en el endotelio, confirmándose posteriormente que no sólo tiene la acción relajante sobre los vasos sanguíneos en respuesta a la tensión que provoca el flujo sanguíneo

sobre la pared arterial, sino que viene a ser una parte esencial en la fisiología de la mayoría de órganos y tejidos, como decíamos antes.

El NO tiene una vida media relativamente corta en las condiciones fisiológicas y se forma en las células endoteliales por la acción de una familia de enzimas, las "óxido nítrico sintasas" (NOS). Se conocen 3 formas de las NOS, que, se producen en: el endotelio, el cerebro y el sistema inmune.

La NOS convierte la L-arginina en L-citrulina y NO, como indica el siguiente esquema[12]:




**Estequiometría y mecanismo de la oxidación de la L-Arginina en dos etapas, mediante la presencia de las NOS**

Figura 7

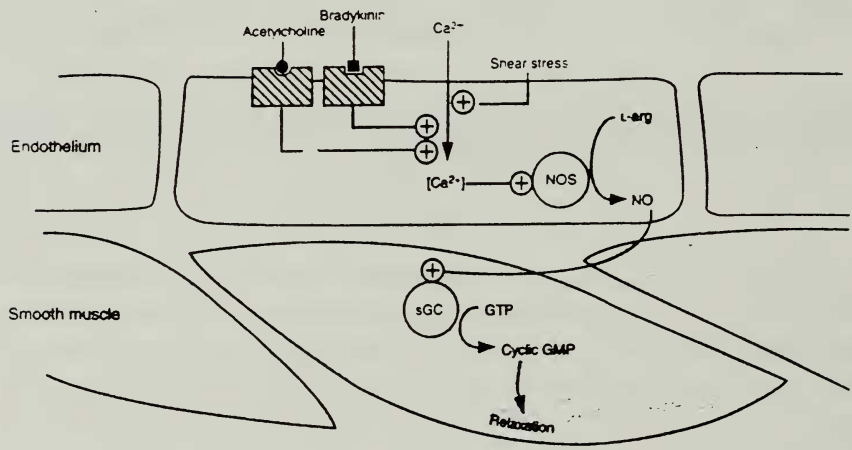
Se puede observar que aparecen dos pasos de oxidación con un producto intermedio, la $N^{\omega}$-hidroxil-L-arginina, que se ha podido aislar. La NOS necesita varios cofactores y grupos prostéticos: NADPH, FAD, FMN, tetrahidrobiopterina ($BH_4$) y otros, algunos de los cuales se presentan en la Fig. 7, donde el NO liberado se simboliza por •NO, haciendo patente su carácter de radical.

Accción sobre la presión arterial sistémica

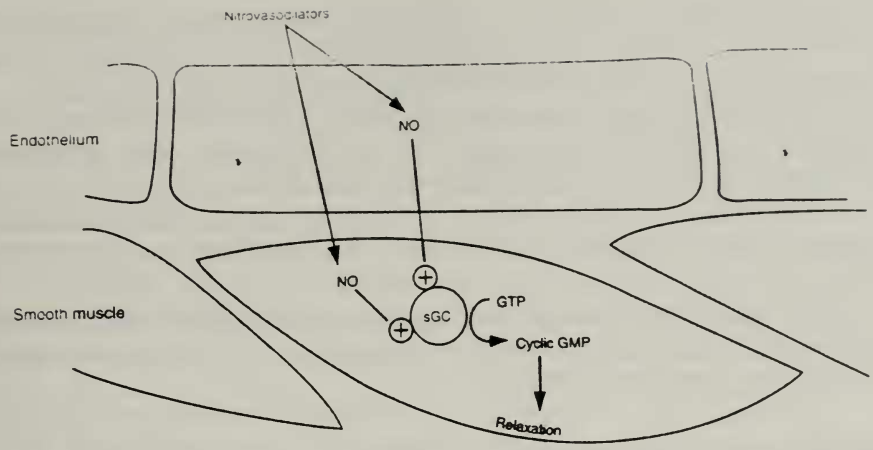
La presión sanguínea (P.S.) es el resultado de un balance entre los factores que influyen en la contracción y la dilatación de los vasos, y todo parece indicar que la dilatación está basada en un flujo estable de NO; cualquier interrupción de este suministro altera las características elásticas del músculo liso (el tono) y puede dar lugar a la elevación de la presión. Se debe recordar que, desde hace mucho tiempo, se sabe que

ciertas sustancias como, por ejemplo, el nitrito de amilo o la nitroglicerina tienen acción antidolorosa ante la situación de isquemia miocárdica creada por el estrechamiento de las coronarias (angina), interpretándose, a la luz de lo dicho, que se debe producir una liberación de NO. En relación con esto, cabe mencionar un hecho acaecido en la 1ª Guerra Mundial, donde se observó que los operarios de las fábricas de explosivos que contenían nitroglicerina y que, en consecuencia, estaban en contacto directo con esta sustancia, presentaban una P.S. muy baja, lo que llevó a la fabricación de pastillas con nitroglicerina como agente activo para mitigar aquellas situaciones, como el caso del dolor anginoso, donde se hace necesario producir una vasodilatación. No se conoce bien el mecanismo por el que se libera el NO a partir de compuestos como la nitroglicerina.

La Fig. 8 contiene 3 partes: A, B y C, en las que se trata de presentar la relajación del músculo liso por la intervención del NO[13]:

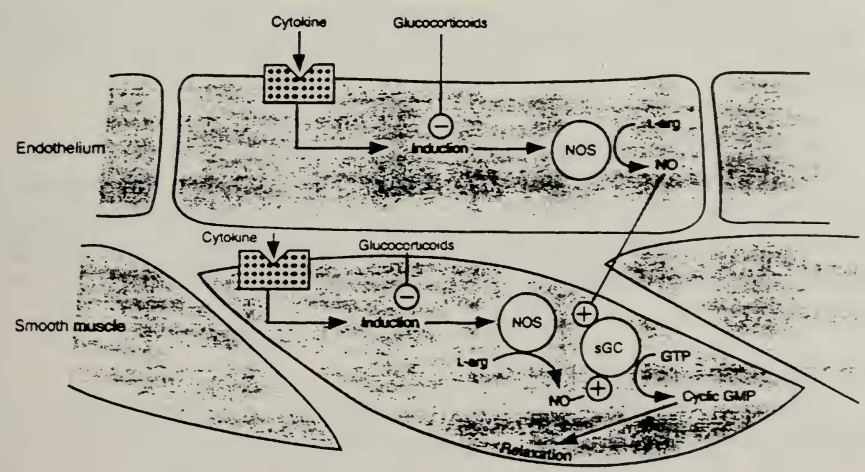



A Physiology




B

Pharmacology




C

Pathophysiology

Figura 8

En la parte A se tiene una activación vascular con intervención de la tensión o esfuerzo cortante, la acetilcolina, la bradiquinina y la presencia del $Ca^{++}$ que estimula la NOS.

El NO formado vía L-arg, estimula la guanilato ciclasa soluble (sGC), lo que permite el paso de GTP a GMP cíclico, cuyo aumento en las células del músculo liso produce su relajación.

En la parte B se considera el caso en que se utilicen derivados nitrados como la nitroglicerina que son vasodilatadores por liberación de NO.

La parte C de la Fig. 8 considera el caso donde un factor soluble (citoquina), induce la NOS independiente del $Ca^{++}$, inducción que puede ser inhibida por glucocorticoides.

El papel de la L-arginina en la formación de NO se ha probado también por los trabajos de P. Vallance y su grupo ("University College London") que utilizaron la L-N-monometilarginina (L-NMMA), que es un inhibidor de las enzimas NOS, con el fin de comprobar lo que ocurre con la interrupción de la formación de NO: inyectaron gradualmente L-NMMA en uno de los brazos de voluntarios para el experimento y en el otro brazo no se inyectaba nada, dejandolo como referencia: el flujo sanguíneo se redujo a la mitad en el brazo inyectado, con relación al brazo de control[11].

A otras sustancias también se les asigna el papel de inhibidores de la formación del NO entre las cuales se pueden citar los $AINE_s$ y el Etanol[14].

Acción del NO sobre la tensión arterial pulmonar

Para tratar la hipertensión pulmonar y problemas respiratorios de recién nacidos se han utilizado, con buenos resultados, inhalaciones con aire que contiene concentraciones muy bajas de NO (unas 25 ppm), interpretándose que la acción beneficiosa se debe a la relajación de los vasos contraidos.

Acción del NO en el cerebro

Decíamos antes que existe una NOS en el cerebro, habiéndose demostrado que aquí aparece esta enzima en concentración superior que en cualquier otro órgano. Se ha considerado el papel del NO como mensajero entre las células nerviosas y su posible identificación con el "retrograde messenger" que tiene un papel básico en la existencia de la memoria como apunta Garthwaite[11].

El NO producido en el cerebro por la acción de la NOS neuronal es un mensajero químico sináptico, lo que puede abrir nuevas posibilidades

en el estudio de la alteración del sistema nervioso como es el caso de las enfermedades tipo Alzheimer o Parkinson.

Acción del NO sobre el sistema inmune

El grupo de sustancias que utiliza el sistema inmunitario de los mamíferos para defenderse de los agentes infecciosos y células tumorales se ha enriquecido en estos últimos tiempos con el NO. Como es sabido, los macrófagos son células del sistema inmunitario que pueden existir en dos estados:

a) Estado de reposo, donde son capaces de destruir algunas especies bacterianas, pero no todas, observándose que éstas, después de fagocitadas por los macrófagos se resisten, desarrollándose en el interior de estas células. Asimismo son incapaces de impedir la proliferación de células tumorales.

b) Estado activado, que se adquiere después de una estimulación y en estas condiciones actúan de manera eficaz, como antimicrobianos y antitumorales. Se ha encontrado que la capacidad para inhibir la multiplicación de células tumorales "in vitro" está relacionada con la presencia de la L-arginina,[13].

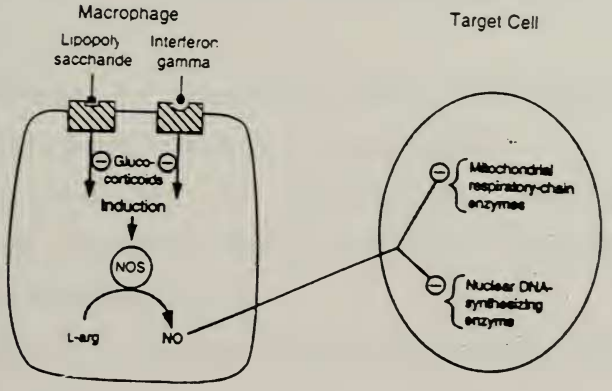



Figura 9

La Fig. 9 presenta el mecanismo por el que se llega a la condición de citostásis y citotoxicidad por parte de un macrófago frente a una célula diana como puede ser una bacteria, hongo, célula tumoral, etc. En este caso la estimulación se puede alcanzar por acción conjunta o separada de lipopolisacáridos y el interferón $\gamma$.

El NO, que se difunde hacia la célula invasora, se combina con centros que contienen Fe-S, a su vez, contenidos en las enzimas claves del ciclo respiratorio y para la síntesis del DNA.

La producción de NO por el SMF (Sistema mononuclear fagocitario) se interpreta como una defensa contra la enfermedad; sin embargo, el NO puede actuar en un sentido opuesto en algunos casos: bradicardia, hipoglucemia, etc.

Si lo que se ha tratado aquí les ha entretenido y quizás haya encendido alguna llama de curiosidad, aunque sea pequeña, creo que se han logrado los objetivos que me propuse al redactar estas páginas.

## Bibliografía


1.- Cotton F.A. y Wilkinson G. - "**Química Inorgánica Avanzada**". Traducción al español. Edit. Limusa, México, (1986).

2.- Babor, J.A. e Ibarz Aznárez, J.- "**Química General Moderna**". Edit. Marín, Barcelona, (1963).

3.- Heslop, R.B. y Robinson, P.L.- "**Química Inorgánica**". Traducción al español. Edit. Alhambra, S.A., Madrid, (1962).

4.- Gutiérrez Ríos, E.- "**Química Inorgánica**". Edit. Reverté, Barcelona, (1991).

5.- Dickson, T.R.- "**Química. Enfoque Ecológico**". Traducción al español. Edit. Limusa, S.A., México, (1996).

6.- Vian, A.- "**Introducción a la Química Industrial**". 2ª ed. Edit. Reverté, S.A., Barcelona, (1994).

7.- Brinckerhoff, R.F.- "**Lecturas Breves. Ciencia, Tecnología y Sociedad**". Versión en español. Edit. Addison-Wesley Iberoamericana, S.A., U.S.A., (1994).

8.- Díaz González, F.- "**Apuntes de Clase**". Departamento de Ingeniería Química y T.F. Universidad de La Laguna, (1997).

9.- Muñoz Domínguez, M.- "**Motores de combustión interna alternativos: ¿emisores frente a consumo?".** Revista "A Distancia", UNED, 108, Primavera (1997).

10.- Casellas, Mª J.- "**Efecto invernadero y cambio climático**".- Idem, pág. 148.

11.- Wright, P.- "**Nitric oxide: From menace to marvel of the decade**". Documento para "Royal Society and Association of British Science Writers".- http://193.54.210.193/eusja/nitricox.htm.

12.- Gross, S.S.- "**Nitric oxide synthases and their cofactores**". pág. 53.- "Nitric oxide and the kidney". Edited by Goligorsky and Gross, S.S. Chapman and Hall. N. York, (1997).

13.- Epstein, F.H. Editor. "**Mechanisms of disease.- The L-Arginine-Nitric oxide pathway**".- The New England Journal of Medicine. 2002, (1993).

14.- Pérez-Arellano, J.L. y otros.- "**Oxido nítrico y macrófagos alveolares**". Inflamación, 8,3, 155-168, (1997)